

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-233194

(43)Date of publication of application : 21.08.1992

(51)Int.Cl.

H05B 33/22  
H01L 29/28  
H01L 33/00  
H05B 33/26  
// C09K 11/00  
C09K 11/06

(21)Application number : 03-184376

(71)Applicant : EASTMAN KODAK CO

(22)Date of filing : 24.07.1991

(72)Inventor : LITTMAN JON E  
SCOZZAFAVA MICHAEL

(30)Priority

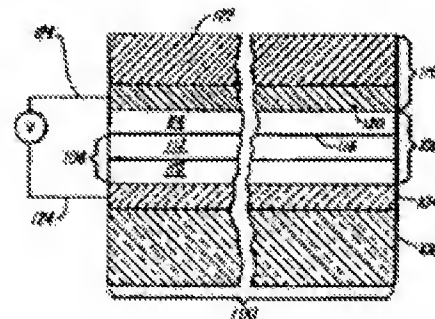
Priority number : 90 557847 Priority date : 26.07.1990 Priority country : US

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE HAVING STABILIZED CATHODE CAP LAYER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an organic electroluminescent device to be protected from dark spot formation.

CONSTITUTION: An organic electroluminescent device is provided forming a base, an anode, an organic electroluminescent medium and a cathode, containing several kinds of metal other than alkali metal, in this order. The cathode is inserted between a cap layer, containing at least either alkaline earth metal or rare earth metal, and the organic electroluminescent medium. In this cathode, at least one kind of metal has a work function of less than 4.0, and an electron injection layer is provided containing metal having a higher work function than alkaline earth metal or rare earth metal.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-233194

(43) 公開日 平成4年(1992)8月21日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F 1	技術表示箇所
H 0 5 B 33/22		8815-3K		
H 0 1 L 29/28		8728-4M		
33/00	A	8934-4M		
H 0 5 B 33/26		8815-3K		
B 0 9 K 11/00	F	6917-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-184376

(22) 出願日 平成3年(1991)7月24日

(31) 優先権主張番号 5 5 7 8 4 7

(32) 優先日 1990年7月26日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー  
アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ  
チェスター, ステイト ストリート343

(72) 発明者 ジョン エリック リットマン

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14472,  
ハノイ フォールズ, プレインズ ロード  
205

(72) 発明者 マイケル スコツザフアバ

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14613,  
ロチェスター, セネカ パークウェイ  
740

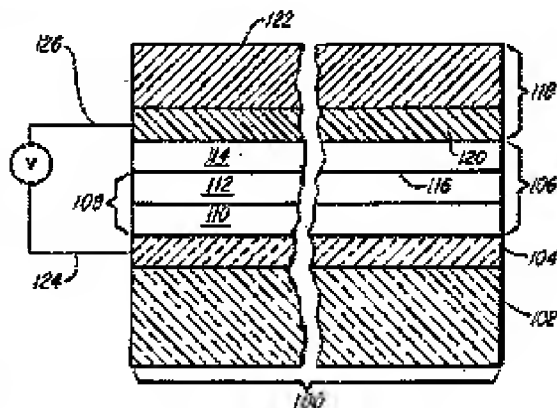
(74) 代理人 弁理士 青木 朗 (外4名)

(54) 【発明の名称】 安定化カソードキャップ層を有する有機エレクトロルミネセンス装置

(57) 【要約】

【目的】 ダークスポット形成から保護される有機エレクトロルミネセンス装置を提供する。

【構成】 基板と、アノードと、有機エレクトロルミネセンス媒体とアルカリ金属以外の複数の金属を含むカソードとを順次設けてなる有機エレクトロルミネセンス装置を提供する。前記カソードはキャップ層と有機エレクトロルミネセンス媒体との間に挿入された、アルカリ土類金属又は希土類金属少なくとも1種を含有するキャップ層と、少なくとも1種の金属が4、0未満の仕事関数を有するが、キャップ層のアルカリ土類金属又は希土類金属より高い仕事関数を示す金属を含有する電子注入層からなる。



(2)

特開平4-233194

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、アノードと、有機エレクトロルミネセンス媒体とアルカリ金属以外の複数の金属を含むカソードとを設けてなる有機エレクトロルミネセンス装置において、前記カソード層が少なくとも1種のアルカリ土類金属又は希土類金属を含んでおり、そして前記キャップ層と前記有機エレクトロルミネセンス媒体間に、仕事関数4.0未満を有する前記キャップ層のアルカリ土類金属または希土類金属よりも大きい仕事関数を示す少なくとも1種の金属を含む電子注入層が挿入されていることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機エレクトロルミネセンス装置に関する。より詳細には、本発明は、導電性有機層から発光する装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 エレクトロルミネセンス装置（以下、「EL装置」とも称する）には、電極がエレクトロルミネセンス媒体により分離され閉路をあげた状態で含まれているが、このエレクトロルミネセンス媒体は、電極間に印加した電位差にตอบสนองして電磁放射線、典型的には光を発する。このエレクトロルミネセンス媒体は、ただ単に発光することができなければならないばかりでなく連続的に作製できなければならない（即ち、ピンホールがあってはならない）、そして容易に作製されるときにも装置の動作に耐えるに十分な程度に安定でなければならない。

【0003】 従来の有機EL装置の代表例として、メル等（Mehl et al）による米国特許第3,530,325号、ウィリアムズ（Williams）による米国特許第3,621,321号、タング（Tang）による米国特許第4,356,429号、バンスリーケ等（Van Slyke et al）による米国特許第4,539,507号及び第4,720,432号並びにタング等による米国特許第4,769,292号及び第4,885,211号が挙げられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、有機EL装置におけるダークスポットの出現を減少させることである。本発明のさらなる目的は、薄膜蒸着法による形成と適合するカソード特性が向上した有機EL装置を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の一態様によれば、基板と、アノードと、有機エレクトロルミネセンス媒体と、アルカリ金属以外の複数の金属から実質的になるカソードとを順次設けてなる有機エレクトロルミネセンス装置が提供される。この装置は、前記カソードが、

少なくとも1種のアルカリ土類金属又は希土類金属を含むキャップ層と、そのキャップ層と有機エレクトロルミネセンス媒体間に挿入されており、仕事関数が4.0未満であるが前記キャップ層のアルカリ土類金属又は希土類金属よりも高い仕事関数を示す金属少なくとも1種を含む電子注入層とからなることを特徴とする。

【0006】 有機エレクトロルミネセンス（EL）装置100を第1図に示す。このEL装置は、光透過性アノード104を上に乗布した光透過性基板102から構成されている。アノードの上には、有機エレクトロルミネセンス媒体106が設けられている。図示されているように、有機エレクトロルミネセンス媒体は、（1）正孔注入・輸送領域108と、（2）正孔輸送層と接合116を形成している電子注入・輸送領域114とに分けられる。正孔注入・輸送領域108は、さらに、（a）アノードと接触している正孔注入層110と（b）その上に設けた正孔輸送層112とに分けられる。

【0007】 電子注入層120とキャップ層122とからなるカソード118は、有機エレクトロルミネセンス媒体の上に設けられている。電子注入層は、有機エレクトロルミネセンス媒体上に位置する。使用に際して、アノード104とカソード118とを、それぞれ導体124と126とにより外部電源Vに接続する。電源は、連続直流若しくは交流電圧電源であっても、断続電流電圧源であってもよい。適当なスイッチ回路を含んでいるカソードに対してアノードを正にバイアスできる適当な通常の電源を用いることができる。アノードかカソードは、大電位であることができる。

【0008】 有機EL装置は、アノードがカソードよりも電位が高いときに順方向にバイアスされるダイオードとみなすことができる。これらの条件下で、正孔が、アノードから正孔注入・輸送領域106の正孔注入層110に注入される。正孔は、正孔輸送層112と接合116を介して、電子注入・輸送領域114に輸送される。同時に、カソード118から電子注入・輸送領域114に電子が注入される。正孔を充填する際に、移動電子が伝導帯電位から価電子帯に降下するとき、エネルギーが光として放出される。別の構成を選択して、放出された光を、電極を分離している有機エレクトロルミネセンス媒体の一つ以上の端を介するか、アノードと基板を介するか、カソードを介するか、上記の組み合わせを介して放射することができる。有機エレクトロルミネセンス媒体がかなり薄いので、通常、2つの電極のうちの一つを介して光を放射することが好ましい。図示されている好ましい形態のEL装置では、アノードと基板を、とりわけ、光透過性となるように構成することにより、これらの要素を介して放射を容易にする。

【0009】 電極の逆方向バイアスにより、可動電荷移動方向が逆になり、有機エレクトロルミネセンス媒体の可動電荷キャリアーが使い尽くされ、そして光の放射が

(3)

特開平4-233194

3

4

終了する。AC電源を用いると、EL装置の内部接合が、各周期の一部分で順方向にバイアスされ、そして同相の残りの部分で逆にバイアスされる。

【0010】有機EL装置を効率的に動作させるために、カソードは、有機エレクトロルミネセンス媒体と接触した状態で比較的低い（4、0 eV未満）仕事関数を有する少なくとも一種の金属を含有しなければならない。したがって、カソードの界面に存在する最も低い仕事関数の金属は、特に酸化されやすい。有機EL装置装置を取り巻いている周囲雰囲気中に湿分があると、低仕事関数の金属が限定された量でしか存在しないか、もっと高い仕事関数の金属をオーバーコートした場合であっても、カソードの低仕事関数金属と有機エレクトロルミネセンス媒体との界面で酸化が生じることが観察された。

【0011】カソードの酸化され易さは、効率的な有機EL装置のカソードの材料と操作に固有のものであるので、さらなる寄与因子がある。薄膜形成法により有機EL装置を構成する際には、マイクロチャンネル（顕微鏡的局部破壊）がカソードに存在し、カソードを通して湿分を有機エレクトロルミネセンス媒体との界面に移動させるものと思われる。

【0012】本発明は、高レベルの効率と周囲湿分の存在下での有機EL装置からの光の放射の均一性の改善の両方が達成される（即ち、長時間にわたってダークスポットの出現が減少される）有機EL装置のカソード構成の発見に基づくものである。少なくとも一種の金属成分の仕事関数が低い（<4、0 eV）仕事関数（但し、使用するには不安定すぎるアルカリ金属を除くことは勿論である）の金属混合物からなるカソードを用いることにより、高レベルの効率が達成される。この点に関して、本発明は、上記したタング等による米国特許第4、885、211号（引用することにより本明細書の内容となる）の教示事項を満たすものであるが、低い仕事関数の金属はカソードの電子注入層の少量以上を超えて存在する必要がないという極めて重要な差異がある。好ましいカソード電子注入層は、低い仕事関数の金属を少なくとも0、05%（好ましくは少なくとも0、10%）含む。（本明細書で用いるすべての%は、特記しないかぎり総重量基準の重量%である。）カソード電子注入層において高い（>4、0 eV）仕事関数の金属又は金属類は、いずれか都合のよい濃度で使用できる。高い仕事関数の金属はカソード電子注入層に1%程度の少量とみなせる場合に堆積の利益が認められるが、この層の高い仕事関数の金属濃度は少なくとも2%が好ましい。高い仕事関数の金属は低い仕事関数の金属を提供することなく電子注入層の全量を占めてもよいが、80%を超え、さらに90%を超える高い仕事関数の金属濃度ですら具体的には使用できる。

【0013】周囲湿分の存在下での発光の均一性を改良

するには、カソードはキャップ層を備える。仕事関数約4、25 eVのアルミニウムからなるキャップ層は、ダークスポットの低減に無効であることが示されてきた。同様に、有機エレクトロルミネセンス媒体を調製するのに使用されるような有機材料のキャップ層もまた、ダークスポットの低減に無効であることが示されてきた。

【0014】まったく驚くべきことに、低い（<4、0 eV）仕事関数を有するが、キャップ層のもっとも低い仕事関数（即ち、キャップ層のアルカリ土類金属及び／又は希土類金属より低い仕事関数）の金属より高い仕事関数を有する少なくとも1種の金属を含む電子注入層と組み合わせて使用される、アルカリ土類金属及び／又は希土類金属を含むキャップ層を担持するカソードの構成は、湿分の存在下で出現するダークスポットから有機EL装置を保護することが発見された。カソードの構成にカソードの電子注入層におけるもっとも低い仕事関数の金属よりも低い仕事関数の1種以上の金属を加えることが装置の安定性を高めることは意外である。アルカリ土類金属及び希土類金属は、普通にカソードの構成に用いられている金属とほとんどの場合にはアルカリ金属の仕事関数との中間にある仕事関数を有するので、カソードの構成へのアルカリ土類金属及び／又は希土類金属の添加は装置の安定性を損ねるものと考えることが合理的であろう。

【0015】少なくとも1種のアルカリ土類金属又は／希土類金属を含むカソードキャップ層は、カソード電子注入層と主としてダークスポットに反応する有機エレクトロルミネセンス媒体との界面で酸化され、その界面から離れたカソード部であまり酸化されないため、ダークスポットの形成を低減するのに有効であると信じられる。

【0016】アルカリ土類金属又は希土類金属を有機エレクトロルミネセンス媒体と直接触れさせることなくキャップ層に限定することで、アルカリ土類金属又は希土類金属は、湿分と反応するか、またカソードと有機エレクトロルミネセンス媒体との界面に達する湿分を捕捉するように配置される。アルカリ土類金属又は希土類金属の酸化は装置の効率を損わない。なぜかならば、装置の効率を制御するのは有機エレクトロルミネセンス媒体と接触しているもっとも低い仕事関数の金属であるからである。同様に、酸化部位は有機エレクトロルミネセンス媒体を有する電子注入層から離れているので、アルカリ土類金属又は希土類金属の酸化はダークスポットを促進しない。

【0017】ダークスポットの低減を効果あらしめるには、キャップ層の、厚さは少なくとも500オングストローム（好ましくは少なくとも1000オングストローム、最適には少なくとも2000オングストローム）である。いずれか都合のよいキャップ層の厚さが使用できる。例えば、蒸気堆積法を使用すると、約20μmまで

(4)

特開平4-233194

5

の厚さのキャップ層を容易に作製できる。一般的に、本発明の完全な利点は、キャップ層の厚さが少なくとも5  $\mu\text{m}$ である場合に認められ、最大の溶融金属粒子の層の厚さが約2  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0018】上述したキャップ層の厚さは、キャップ層の少なくとも80%、好ましくは少なくとも90%がアルカリ土類金属と希土類金属の1種又は組み合わせが占めるものと仮定して予測されている。一般的に、キャップ層は実質的にアルカリ土類金属と希土類金属の1種又は組み合わせからなることが好ましい。しかしながら、少量の他の材料1種以上の存在が用いられる層形成法に応じてキャップ層の形成を促進するのに有利である可能性があることも認識されている。

【0019】特に好ましい態様では、カソードの電子注入層はタング等の米国特許第4,885,211号の要件を満たすカソードのいずれかと同一でありうる。特に、タング等の米国特許第4,885,211号のMg:Agカソードは、好ましい電子注入層構造の一つであるが、タング等が示唆するように、マグネシウムは50%より大きい濃度であるよりも、むしろ上述した範囲内で存在しうる。

【0020】もう一つの好ましい態様では、カソード電子注入層はアルミニウムとマグネシウムから構成することができる。アルミニウム・マグネシウムカソードの形態は、上記した米国特許出願と同時に出願されたバンズリケ(Van Slyke)等(1)の主題であり、この発明のカソード電子注入層はそのような構成をとることができる。

【0021】上述の好ましいカソード電子注入層構成物では、マグネシウムが使用されるが、それを仕事関数3.9 eV~3.5 eVの他の金属で置き換えることができる。この仕事関数の範囲内の金属のうちでは、ベリリウム、マグネシウム、ガリウム、インジウム、ハフニウム及びテルルが特に好ましい。これらの金属の1種又は組み合わせのいずれかを、マグネシウムに代えて又はマグネシウム組み合わせで使用することができる。

【0022】カソードキャップ層は、いずれか適当なアルカリ土類金属又は希土類金属あるいはこれらの金属の組み合わせであって、前記カソード電子注入層におけるいずれの金属の仕事関数より小さいそれを有するように選ばれた金属を提供する。例えば、もっとも低い仕事関数の金属が4.0 eV~3.5 eVの範囲内にあるときには、キャップ層には希土類金属のいずれかを存在させる。なぜならば、すべての希土類金属は、3.5 eVより小さい仕事関数を有するからである。本明細書で使用する「希土類(rare earth)」の語は、第3族金属、スカンジウム、イットリウムおよびランタニド系列の元素を称する。

【0023】アルカリ土類金属のすべては、ベリリウムとマグネシウムを除き3.0 eVより小さい仕事関数を

6

有する。従って、ベリリウム又はマグネシウムは、組み合わせて使用される他の金属又は金属類に応じて、電子注入層又はキャップ層のいずれかで使用できることは明らかである。しかしながら、ベリリウムは仕事関数3.9 eVを有するのでより大きい仕事関数を有する金属は比較的少ないが、まだ4.0 eV未満であるので、ベリリウムをキャップ層に配置することを可能にする組み合わせにおいては使用できる。他方、上述した好ましいMg含有電子注入層は、提供されるアルカリ土類金属及び希土類金属の少なくとも1種がマグネシウムでないいずれかのアルカリ土類金属及び/又は希土類金属を含有するキャップ層と組み合わせで使用できる。逆に、電子注入層がそのもっとも低い仕事関数の元素として、例えばマグネシウムより高い仕事関数を有するイリジウム、ガリウム又はインジウムを含む場合には、キャップ層にマグネシウムを用いることにより本発明の利点は認めることができる。

【0024】希土類元素は次の2種の範疇に分けることができる。即ち、(1)仕事関数3.0~3.5 eVを有するもの、例えば、スカンジウム、イットリウム、ランタン、ネオジム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、エルビウム、ホルミウム、ツリウム及びルテチウム、並びに(2)仕事関数2.5~3.0 eVを有するもの、例えば、セリウム、プラセオジム、ユーロビウム及びイットルビウムである。(1)の範疇の希土類をカソード注入層に配置し、同時に(2)の範疇の希土類をキャップ層に配置することができる。

【0025】キャップ層に配置すべきもっとも低い仕事関数の金属を選ぶ一方、カソード注入層に配置すべきより高い仕事関数の金属を選ぶことによってさらに別の組み合わせも可能であることは明らかであるが、1種は4.0 eV未満の仕事関数を有するものである。

【0026】有機EL装置装置のアノードは、いずれかの通常の形態をとることができる。典型的には、アノードは、仕事関数が4.0 eVを超える一種の金属又は二種以上の金属の組み合わせから構成される。仕事関数が4.0 eVを超える金属は、タング等による米国特許第4,885,211号に列挙されており、これは引用することによって本明細書の内容となっている。ルミネセンスがアノードを介して生じることが好ましいときには、アノードを、酸化インジウム、酸化錫又は最速には酸化インジウム錫(ITO)等の一種又は複数の光透過性金属酸化物の組み合わせから構成することが好ましい。

【0027】本明細書で用いられる用語「光透過性(light transmissive)」とは、単純に、記載する層又は要素が、それが好ましくは少なくとも100 nmの間隔で受ける少なくとも一つの波長の光の50%を超える量を透過することを意味する。範囲

(5)

特開平4-233194

7

8

(非散乱)発光と拡散(散乱)発光の両方が望ましい装置出力であるので、半透明材料と透明材料(又は実質的に透明な材料)の両方が有効である。また、ほとんどの場合、有機EL装置の光透過層又は要素は、無色であるか中性の光学濃度を有し、即ち、一つの層が別の層と比較して、一つの波長において著しく高い光吸収を示すことはない。しかしながら、光透過性電極基板又は別個に重畳するフィルム若しくは要素は、必要に応じて、発光トリミングフィルムとして作用するように光吸収性を調整できることは勿論である。このような電極構成について、例えば、フレミング(Fleming)による米国特許第4,035,686号に公表されている。電極の光透過性導電層は、受ける光の波長又は波長の倍数に近似した厚さに作製されている場合には、干渉フィルターとして作用することができる。

【0028】有機エレクトロルミネセンス媒体は、タンダによる米国特許第4,356,429号、パンスリケ等による米国特許第4,539,507号、タンダ等による米国特許第4,769,292号及び第4,885,211号に公表されている有機EL装置の有機エレクトロルミネセンス媒体を形成するものとして教示されている有機材料のいずれか一種または組み合わせから選択することができる。これらの特許に公表されている事項は、引用により本明細書の内容となる。最も有利な構成は装置100に関連して上記で説明した帯域と層を用いたものであるけれども、有機エレクトロルミネセンス媒体はユニタリー層であることができる。

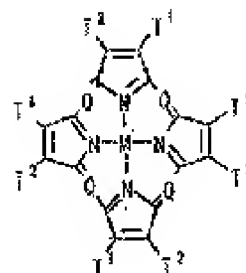
【0029】高レベルの有機EL装置効率を達成するためには、有機エレクトロルミネセンス媒体を、少なくとも2種の異なる帯域、即ち、電子注入・輸送帯域(典型的には単一層)と正孔注入・輸送帯域とから構成するのが好ましい。正孔注入・輸送層は単一層として構成できるが、正孔注入層と正孔輸送層とから構成するのが最も効率的である。本発明の好ましい態様においては、ポルフィリン系化合物を含有する層が、内部接合有機EL装置の正孔注入層を構成する。ポルフィリン系化合物は、ポルフィリン構造に由来するかポルフィリン構造を含んだいずれの化合物でもよく、天然でも合成でもよい。アルダー等(Alder et al)による米国特許第3,935,031号やタンダによる米国特許第4,356,429号に公表されているいずれのポルフィリン系化合物を用いてもよい。これらの特許に公表されている事項は、引用により本明細書の内容となる。ポルフィリン系化合物は、下記の構造式(I)で表されるものが

好ましい。

【0030】

【化1】

(I)

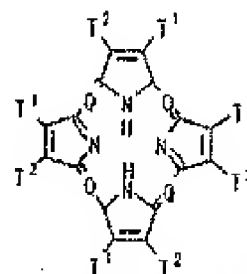


【0031】式中、Qは-N=又は-C(R)=であり、Mは金属、金属酸化物又は金属ハロゲン化物であり、Rは水素、アルキル、アラルキル、アリール又はアルケアリールであり、T<sup>1</sup>及びT<sup>2</sup>は、水素を表すか、いっしょになって不飽和6員環を形成するが、この不飽和6員環はアルキルかハロゲン等の置換基を含んでいてもよい。アルキル成分は炭素数が約1~6であることが好ましく、アリール成分はフェニルが好ましい。別の好ましい態様においては、ポルフィリン系化合物は、構造式(I)のものとは、下式(II)に示すように金属原子が2つの水素原子でおきかわっている点で異なる。

【0032】

【化2】

(II)



【0033】有用なポルフィリン系化合物の非常に好ましい例は、金属を含まないフタロシアニン類及び金属含有フタロシアニン類である。一般的にポルフィリン系化合物、特にフタロシアニン類は、いずれの金属を含有してもよく、この金属は2個以上の正の原子価を有することが好ましい。好ましい金属としては、例えば、コバルト、マグネシウム、亜鉛、パラジウム、ニッケル、そして特に銅、鉛及び白金が挙げられる。

【0034】有用なポルフィリン系化合物の例を以下に挙げる。

PC-1: ポルフィン

PC-2: 1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅(I)

PC-3: 1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛(II)

PC-4: 5, 10, 15, 20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)

(6)

特開平4-233194

9

10

21H, 23H-ポルフィン

- PC-5: シリコンフタロシアニンオキシド  
 PC-6: アルミニウムフタロシアニンオキシド  
 PC-7: フタロシアニン (金属を含まない)  
 PC-8: ジリチウムフタロシアニン  
 PC-9: 銅テトラメチルフタロシアニン  
 PC-10: 銅フタロシアニン  
 PC-11: クロムフタロシアニンフッ化物  
 PC-12: 亜鉛フタロシアニン  
 PC-13: 鉛フタロシアニン  
 PC-14: タタンフタロシアニンオキシド  
 PC-15: マグネシウムフタロシアニン  
 PC-16: 銅オクタメチルフタロシアニン

【0035】有機EL装置の正孔輸送層は、少なくとも一種の正孔輸送芳香族第三アミンを含有している。この芳香族第三アミンは、炭素原子（そのうちの一つは芳香環の炭素である）にのみ結合している少なくとも一個の3価の窒素原子を含有する化合物である。一態様においては、芳香族第三アミンは、モノアリールアミン、ジアリールアミン、トリアリールアミン又は高分子アリールアミン等のアリールアミンでよい。低分子トリアリールアミンは、クラブル等 (Klupfel et al) による米国特許第3, 180, 730号に例示されている。ビニルかビニレンラジカルで置換されそして/又は少なくとも一個の水素含有基を含有している他の適当なトリアリールアミンは、ブランドレイ等 (Brandley et al) による米国特許第3, 567, 450号及び第3, 658, 520号に公表されている。好ましい種類の芳香族第三アミンは、少なくとも二個のアミン成分を含むものである。このような化合物としては、以下の構造式 (I I I) で表されるものが挙げられる。

【0036】

【化3】

(I I I)

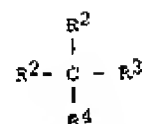


【0037】式中、 $Q^1$  及び  $Q^2$  は、それぞれ独立して芳香族第三アミン成分であり、 $G$  は、アリーレン基、シクロアルキレン基、アルキレン基又は炭素-炭素結合である。構造式 (I I I) を満足し、そして二個のトリアリール成分を含有する特に好ましい種類のトリアリールアミンは、以下の構造式 (I V) を満足するものである。

【0038】

【化4】

(I V)

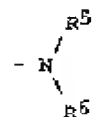


【0039】式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、各々独立して水素原子、アリール基又はアルキル基を表すが、 $R^1$  と  $R^2$  がいっしょになってシクロアルキル基を完成している原子を表し、 $R^3$  及び  $R^4$  は、各々独立して、下式 (V) で示されるようなジアリール置換アミノ基で置換されたアリール基を表す。

【0040】

【化5】

(V)

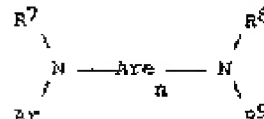


【0041】式中、 $R^5$  及び  $R^6$  は、それぞれ独立して選択されたアリール基である。別の好ましい種類の芳香族第三アミンは、テトラアリールジアミンである。テトラアリールジアミンは、アリーレン基を介して結合した式 (V) で示されるようなジアリール基を2個含むことが好ましい。好ましいテトラアリールジアミンとしては、下式 (V I) により表されるものが挙げられる。

【0042】

【化6】

(V I)



【0043】式中、 $\text{Are}$  は、アリーレン基であり、 $n$  は、1~4の整数であり、 $Ar$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  は、独立して選択されたアリール基である。

【0044】上記の構造式 (I I I)、(I V)、(V) 及び (V I) の適々のアルキル、アルキレン、ア

(7)

特開平4-233194

11

12

リール及びアリーレン成分は、各々置換されていてもよい。典型的な置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルコキシ基並びにフッ素、塩素及び臭素等のハロゲンが挙げられる。種々のアルキル及びアルキレン成分は、典型的には、炭素数が約1～5である。シクロアルキル成分の炭素数は3～約10であるが、典型的には、5個、6個又は7個の環炭素原子を含み、例えば、シクロベンチル、シクロヘキシル及びシクロヘプチル環構造を有している。アリール及びアリーレン成分は、フェニル及びフェニレン構造であることが好ましい。

【0045】有用な芳香族第三アミンの代表例が、パーウィック等 (Berwick et al) による米国特許第4, 175, 960号やバン・スリケ等 (Van Slyke et al) による米国特許第4, 539, 607号に公表されている。パーウィックは、さらに、有用な正孔輸送化合物として、上記で公表されたジアリール及びトリアリールアミンの環ブリッジ変体とみなすことができるN置換カルバゾールを公表している。

【0046】上記したバン・スリケ等 (11) の教示にしたがって、上記した芳香族第三アミンにおいて第三窒素原子に直接結合した一個以上のアリール基を、少なくとも2個の縮合芳香環を含有する芳香族成分に代えることにより、短期間動作中と長期間動作中の両方のより高度の有機EL装置安定性を達成することが可能である。短期間 (0～50時間) 動作と長期間 (0～300時間) 動作の安定性が得られる最もよい組み合わせは、芳香

族第三アミンが (1) 少なくとも2個の第三アミン成分を含んでなり、そして (2) 第三アミン窒素原子に結合して少なくとも2個の縮合芳香族環を含有している芳香族成分を含んでいるものである。以下に、少なくとも2個の縮合芳香族環と10～24個の環炭素原子を含有する芳香族化合物を例示する。

【0047】ナフタリン、アズレン、ヘプタレン、a s-インダセン、s-インダセン、アセナフチレン、フェナレン、フェナントレン、アントラセン、フルオロアンストレン、アセフェナトリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、プレイアゼン、ピセン、ベリレン、ペンタフェン、ヘキサフェン、ルピセン、及びコロネン。

【0048】第三アミンの縮合芳香環成分は、約10～18個の環炭素原子を有することが好ましい。不飽和5～7員環を芳香6員環 (即ち、ベンゼン環) と縮合して有用な縮合芳香環成分を形成できるが、縮合芳香環成分が少なくとも2個の縮合ベンゼン環を含むことが一般的に好ましい。2個の縮合ベンゼン環を含有する縮合芳香環成分の最も簡単な形態は、ナフタリンである。したがって、好ましい芳香環成分はナフタリン成分であるが、ナフタリン成分はナフタリン環構造を含有する全ての化合物が含まれる。一価の形態では、ナフタリン成分は、ナフチル成分であり、そして二価の形態では、ナフタリン成分はナフチレン成分である。

【0049】有用な芳香族第三アミンを以下に例示する。

- ATA-1: 1, 1-ビス (4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル) シクロヘキサン  
 ATA-2: 1, 1-ビス (4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル) -4-フェニルシクロヘキサン  
 ATA-3: 4, 4'-ビス (ジフェニルアミノ) カドリフェニル  
 ATA-4: ビス (4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル) フェニルメタン  
 ATA-5: N, N, N-トリ (*p*-トリル) アミン  
 ATA-6: 4- (ジ-*p*-トリルアミノ) -4'- [4 (ジ-*p*-トリルアミノ) スチリル] スチルベン  
 ATA-7: N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル  
 ATA-8: N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノビフェニル  
 ATA-9: N-フェニルカルバゾール  
 ATA-10: ポリ (N-ピニルカルバゾール)

【0050】

- ATA-11: 4, 4'-ビス (N- (1-ナフチル) -N-フェニルアミノ) ビフェニル  
 ATA-12: 4, 4'-ビス (N- (1-ナフチル) -N-フェニルアミノ) -*p*-ターフェニル  
 ATA-13: 4, 4'-ビス (N- (2-ナフチル) -N-フェニルアミノ) ビフェニル



(8)

特開平4-233194

13

14

- ATA-14: 4, 4'-ビス [N-(3-アセナフチル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル
- ATA-15: 1, 5-ビス [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ナフタリン
- ATA-16: 4, 4'-ビス [N-(9-アントリル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル
- ATA-17: 4, 4'-ビス [N-(1-アントリル)-N-フェニルアミノ]-p-ターフェニル
- ATA-18: 4, 4'-ビス [N-2-フェナントリル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル
- ATA-19: 4, 4'-ビス [N-(8-フルオランテニル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル
- ATA-20: 4, 4'-ビス [N-(2-ピレニル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル
- 【0051】 ATA-21: 4, 4'-ビス [N-(2-ナフタセニル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル
- ATA-22: 4, 4'-ビス [N-(2-ペリレニル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル
- ATA-23: 4, 4'-ビス [N-(1-コロネニル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル
- ATA-24: 2, 6-ビス (ジ-p-トリルアミノ) ナフタリン
- ATA-25: 2, 6-ビス [ジ-(1-ナフチル) アミノ] ナフタリン
- ATA-26: 2, 6-ビス [N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル) アミノ] ナフタリン
- ATA-27: 4, 4'-ビス [N, N-ジ (2-ナフチル) アミノ] ターフェニル
- ATA-28: 4, 4'-ビス [N-フェニル-N-[4-(1-ナフチル) フェニル] アミノ] ビフェニル
- ATA-29: 4, 4'-ビス [N-フェニル-N-(2-ピレニル) アミノ] ビフェニル
- ATA-30: 2, 6-ビス [N, N-ジ (2-ナフチル) アミノ] フルオレン
- ATA-31: 4, 4'-ビス (N, N-ジ-p-トリルアミノ) ターフェニル
- ATA-32: ビス (N-1-ナフチル) (N-2-ナフチル) アミン

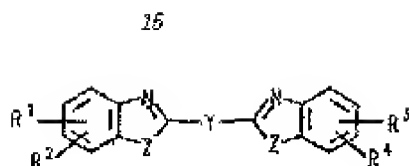
【0052】 カソードに隣接して有機エレクトロルミネセンス媒体の層を形成する際には、通常の電子注入・輸送化合物（一種以上）を用いることができる。この層は、アントラセン、ナフタリン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン等の従来から教示されているエレクトロルミネセンス材料並びにガーニー等 (Gurnee et al) による米国特許第3, 172, 862号、ガーニーによる米国特許第3, 173, 050号、ドレスナー (Dresner)、「アントラセンにおける二重注入エレクトロルミネセンス (Double Injection Electroluminescence)」、アールシーエイ・レビュー (RCA Review)、第30巻、322~334 (1969) 及びドレスナーによる米国特許第3, 710, 167号に例示されているような約8個以下の縮合環を含有

する他の縮合環ルミネセンス材料により形成できる。電子注入・輸送帯域化合物のうち、薄膜を形成するのに有用なものは、上記したタングによる米国特許第4, 356, 429号に公表されている1, 4-ジフェニルブタジエン及びテトラフェニルブタジエン等のブタジエン類；クマリン類；並びにトランススチルベン等のスチルベン類である。カソードに隣接する層を形成するのに使用することができるさらに他の薄膜形成電子注入・輸送帯域化合物は、蛍光増白剤、特に上記したバンスリケ等による米国特許第4, 539, 507号に開示されているものである。有用な蛍光増白剤としては、例えば、構造式 (V11) 及び (V11') を満足するものが挙げられる。

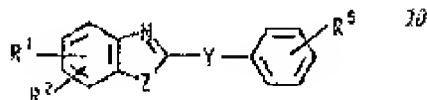
【0053】

【化7】

(VII)



【0054】又は  
【0055】  
【化8】  
(VIII)



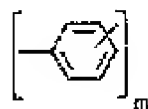
【0056】式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、それぞれ独立して水素；炭素数が1～10の飽和脂肪族炭化水素、例えば、プロピル、*t*-ブチル、ヘプチル等；炭素数が6～10のアリール、例えば、フェナントレン及びナフチル；又はクロロ、フルオロ等のハロ；又は  $R^1$  と  $R^2$  又は  $R^3$  と  $R^4$  は、いっしょに、必要に応じてメチル、エチル、プロピル等の炭素数1～10の少なくとも一箇の飽和脂肪族炭化水素を有する縮合芳香環を完成するのに必要な原子を構成し；

【0057】 $R^5$  は、メチル、エチル、*n*-エイコシル等の炭素数1～20の飽和脂肪族炭化水素；炭素数6～10のアリール、例えば、フェニル及びナフチル；カルボキシル；水素；シアノ；又はハロ、例えば、クロロ、フルオロ等であるが、但し、式(VII)においては、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  のうちの少なくとも2つは、炭素数3～10の飽和脂肪族炭化水素、例えば、プロピル、ブチル、ヘプチル等であり；

Zは、—O—、—NH—又は—S—であり；そしてYは、— $R^6$ —(CH=CH)— $R^6$ —、

【0058】

【化9】



【0059】

—CH=CH—、  
—(CH=CH)— $R^6$ —(CH=CH)—、  
(IX)

【0068】式中、Meは、金属を表し；nは、1～3の整数であり；そしてZは、各々独立して少なくとも2箇の縮合芳香環を有する核を完成している原子を表す。

【0069】上記のことから明らかなように、金属は、

(9)

特開平4-233194

\* 【0060】  
【化10】



【0061】又は  
【0062】  
【化11】



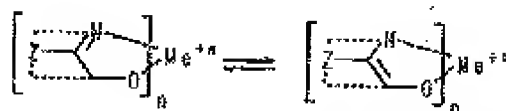
【0063】(式中、mは、0～4の整数であり；nは、炭素数6～10のアリーレン、例えば、フェニレン及びナフチレンであり；そしてZ'及びZ''は、各々独立してN又はCHである)を表す。

【0064】本明細書で使用されている用語「脂肪族炭化水素(aliphatic)」には、未置換脂肪族炭化水素だけでなく置換脂肪族炭化水素も含まれる。置換脂肪族炭化水素の場合における置換基としては、例えば、炭素数1～5のアルキル、例えば、メチル、エチル、プロピル等；炭素数6～10のアリール、例えば、フェニル及びナフチル；クロロ、フルオロ等のハロ；ニトロ；及び炭素数1～5のアルコキシ、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ等が挙げられる。

【0065】有用であるさらに他の発光増白剤は、1971年発行の「ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ(Chemistry of Synthetic Dyes)」の第5巻の第618～637頁及び第640頁に列挙されている。まだ薄膜形成性となっていないものは、脂肪族炭化水素成分を一方又は両方の末端環に結合させることにより薄膜形成性となることができる。

【0066】本発明の有機EL装置の電子注入・輸送層の形成に使用するのに特に好ましいものは、オキシンのキレート(一般的に「8-キノリノール」又は「8-ヒドロキシキノリン」とも称する)をはじめとする金属キレートオキシノイド化合物である。このような化合物は、両方とも性能が高レベルであり、そして容易に薄膜に作製できる。使用できるオキシノイド化合物として、以下の構造式(IX)を満足するものが挙げられる。

40 【0067】  
\* 【化12】



一価、二価又は三価の金属である。金属は、例えば、リチウム、ナトリウム若しくはカリウム等のアルカリ金属；マグネシウム若しくはカルシウム等のアルカリ土類金属；又は銅若しくはアルミニウム等の土類金属であ

(10)

特開平4-233194

17

18

ることができる。一般的には、有用なキレート金属であることが知られている一価、二価又は三価の金属を用いることができる。

【0070】Zは、少なくとも2個の結合芳香環（少なくとも1個はアゾール又はアジン環である）を含有する複素環核である。必要に応じて、脂肪族環と芳香環の両\*

\*方を含めたさらなる環を、2個の必要な環と結合できる。機能を向上することなく分子の嵩が増加するのを避けるために、環原子の数は、18個以下に維持することが好ましい。

【0071】有用なキレートオキシノイド化合物を以下に例示する。

CO-1: アルミニウムトリソキシシ

〔トリシ（8-キノリノール）アルミニウムとも称される〕

CO-2: マグネシウムビオキシシ

〔ビス（8-キノリノール）マグネシウムとも称される〕

CO-3: ビス〔ベンゾ〔f〕-8-キノリノール〕亜鉛

CO-4: アルミニウムトリシ（5-メチルオキシシ）

〔トリシ（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウムとも称される〕

CO-5: インジウムトリソキシシ

〔トリシ（8-キノリノール）インジウムとも称される〕

CO-6: リチウムオキシシ

〔8-キノリノールリチウムとも称される〕

CO-7: ガリウムトリシ（5-クロロオキシシ）

〔トリシ（5-クロロ-8-キノリノール）ガリウムとも称される〕

CO-8: カルシウムビス（5-クロロオキシシ）

〔ビス（5-クロロ-8-キノリノール）カルシウムとも称される〕

CO-9: ポリ〔亜鉛（II）-ビス（8-ヒドロキシ-5-キノリニル）メタン〕

CO-10: ジリチウムエビンドリジオン

【0072】本発明の有機EL装置においては、有機ルミネセンス媒体の総厚さを1 $\mu\text{m}$ （10,000オングストローム）未満に限定することにより、比較的低い電極間電圧を用いながら、効率的な発光と両立する電流密度を維持することが可能である。1 $\mu\text{m}$ 未満の厚さで、20ボルトの電圧を印加すると、 $2 \times 10^5$ ボルト/cmを超えるフィールドポテンシャルが得られ、これは、効率的な発光と両立する。有機ルミネセンス媒体の厚さが一桁減少（0.1 $\mu\text{m}$ 、即ち、1000オングストロームに減少）すると、印加電圧を更に減少でき及び/又はフィールドポテンシャルをさらに増加できるので、電流密度は、十分に装置構造の能力範囲内である。

【0073】有機ルミネセンス媒体が行う機能の一つは、有機EL装置の電気的バイアスで電極が短絡するのを防止するために絶縁バリアーを提供することである。ただ一つのピンホールが有機エレクトロルミネセンス媒体を通して延びても、短絡が生じる。例えば、アントラセン等の単一の高結晶性ルミネセンス材料を用いた従来の有機EL装置とは異なり、本発明のEL装置は、短絡なしに、有機ルミネセンス媒体の総厚さが極めて小さい状態に作製できる。この理由の一つは、3層に重畳した層が存在するので、電極間に伝導路を形成するように整列されている層にピンホールが生じる可能性が減少する

からである。このことにより、有機ルミネセンス媒体の層のうちの1層又は2層でさえも、許容できるEL装置の性能と信頼性を保持しながら、コーティングでフィルムを形成するには理想的でない材料から形成できる。

【0074】有機エレクトロルミネセンス媒体を形成するのに好ましい材料は、薄膜の形態に作製できるもの、即ち、厚さが0.5 $\mu\text{m}$ （5000オングストローム）未満の連続層の形態に作製できるものである。有機ルミネセンス媒体の1層以上の層を溶媒塗布するときには、液膜形成性高分子バインダーを活物質とともに共堆積して、ピンホール等の構造欠陥のない連続層を確実に形成することができる。もしバインダーを用いるならば、バインダーは、それ自体、高絶縁耐力、好ましくは少なくとも約 $2 \times 10^5$ ボルト/cmを示さなければならないことは言うまでもない。多様な既知の溶液流延付加及び縮合重合体から適当なポリマーを選ぶことができる。適当な付加重合体を例示すると、スチレン、 $\alpha$ -ブチルスチレン、N-ビニルカルバゾール、ビニルトルエン、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、アクリロニトリル及びビニルアセテートの重合体及び共重合体（ターポリマーも含む）が挙げられる。適当な縮合重合体を例示すると、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド及びポリスルホンが挙げられる。諸物質

(11)

特開平4-233194

19

が不必要に希釈されるのを避けるために、バインダーは、層を形成する材料の総重量に対して50重量%未満に限定することが好ましい。

【0075】有機エレクトロルミネセンス媒体を形成する有機物質は、薄膜形成材料であるとともに真空蒸着できるものが好ましい。真空蒸着では、極めて薄く欠陥のない連続層が形成できる。具体的には、十分なEL装置性能を維持しながら、個々の層を約50オングストロームと非常に薄くすることができる。真空蒸着ポリフィリン化合物を正孔注入層として用い、薄膜形成芳香族第三アミンを正孔輸送層として用い、そしてキレートオキシノイド化合物を電子注入・輸送層として用いるとき、約60～5000オングストロームの範囲の厚さが可能であるが、層厚さは、100～2000オングストロームが好ましい。有機ルミネセンス媒体の総厚さは、少なくとも約1000オングストロームが好ましい。

【0076】

【実施例】本発明とその利点を、以下具体的実施例によりさらに説明する。用語「原子% (atomic percent)」は、金属原子の存在総数に対する特定の金属の存在百分率を示す。換言すれば、モル%に類似しているが、モル基準ではなく原子基準である。実施例で用いられる用語「セル (cell)」とは、有機EL装置を意味する。接尾辞Bを付けた数の実施例は、本発明の実施態様を表し、一方、接尾辞Cを付けた数の実施例は、バリエーションの比較のために用いたものである。

【0077】実施例1C：アルミニウムキャップ層3層有機ルミネセンス媒体を有する有機EL装置を以下の方法で作製した。

a) 酸化インジウム錫塗布ガラスからなる透明アノードを、0.05mmアルミナ研磨剤を用いて数分間研磨後、イソプロピルアルコールと蒸留水の1:1 (容積) 混合物中で超音波洗浄を行った。イソプロピルアルコールですすぐ後、トルエンペーパー中に約5分間浸漬した。

b) 正孔注入PC-10 (350オングストローム) 層をアノード上に真空蒸着した。PC-10は、タングステンフィラメントを用いた石英ボートから蒸発させた。

【0078】c) 次に、正孔輸送ATA-1 (350オングストローム) 層を、PC-10層の上に蒸着した。ATA-1も、タングステンフィラメントを用いた石英ボートから蒸発させた。

d) 次に、電子注入・輸送CO-1 (600オングストローム) 層を、ATA-1層上に蒸着した。CO-1も、タングステンフィラメントを用いた石英ボートから蒸発させた。

e) CO-1層上に、10:1の容積比のMgとAlから形成した250オングストロームの注入層と、2000オングストロームのAlキャップ層とからなるカソード

20

ドを蒸着した。

【0079】ガラスカバーをカソード上に配置し、そしてノーランド (商標) 60 (Norland 60) 光学接着剤をセルの周囲に塗布して、アノードを相持しているガラス支持体をガラスカバーに接着することにより、セルをカプセル化した。作製直後に動作させたときに、セルはダークスポットを示さなかった (即ち、発光はアノード表面全体にわたって均一であった)。周囲研究室状態 (標準温度及び圧力又はそれに近い温度又は圧力で、湿度は気候状態で変化させた状態) で70日間保存後にセルを動作させたところ、最初に発光のあった総面積の約25%がダークスポットにより占められた。

【0080】実施例2C：有機保護層セルをカプセル化する前に、CO-1からなる2000オングストロームの保護層をカソード上に真空蒸着した以外は、実施例1Cを反復した。実施例1Cと同一の条件で70日間保存後には、初期発光面積に対して実施例1Cとほぼ同じ割合がダークスポットにより占められた。このことは、有機材料CO-1自体は、ダークスポットの形成を減少させるのには効果がないことを示している。

【0081】実施例3C：厚さを増大したアルミニウム保護層セルをカプセル化する前に、アルミニウムからなるさらに2000オングストロームの保護層をカソード上に真空蒸着した以外は、実施例1Cを反復した。即ち、Mg:Al電子注入層上に合計4000オングストロームのアルミニウムを蒸着した。実施例1Cと同一の条件で70日間保存後には、初期発光面積に対して実施例1Cとほぼ同じ割合がダークスポットにより占められた。このことは、追加のアルミニウム自体は、ダークスポットの形成を減少させるのには効果がないことを示している。

【0082】実施例4C：有機保護層をオーバーコートしたアルミニウムキャップ層セルをカプセル化する前に、アルミニウムからなる1000オングストロームの保護層をカソード上に真空蒸着 (キャップ層を含めて合計3000オングストローム) した後、CO-1からなる1000オングストロームの保護層を真空蒸着した以外は、実施例1Cを反復した。実施例1Cと同一の条件で70日間保存後には、初期発光面積に対して実施例1Cとほぼ同じ割合がダークスポットにより占められた。このことは、金属保護層と有機材料保護層とを重ねて組み合わせたものは、ダークスポットの形成を減少させるのには効果がないことを示している。

【0083】実施例5C：無キャップ層カソードのMg:Ag電子注入層上にアルミニウムキャップ層を形成しない以外は、実施例1Cと同様にセルを構成した。セルを作製直後に動作させたときに、ダークスポットを示さなかった。75℃、45%相対湿度で300時間セルを保存した後に動作したところ、最初に発光のあった総面積の38.5%がダークスポットで占められていた。

(12)

特開平4-233194

21

22

【0084】実施例6E：カルシウムキャップ層カソード電子注入層上に2000オングストロームのカルシウムカソードキャップ層を真空蒸着する以外は実施例5Cと同様にセルを作製して試験した。作製直後のセルの動作は、ダークスポットを示さず、300時間保存後のセルの動作も見立ったダークスポットを示さなかった。

【0085】

【発明の効果】カソードの電子注入層より低い仕事関数を有するキャップ層で構成する有機EL装置は、装置の長時間動作を通してダークスポットの出現が著しく低減することを示した。

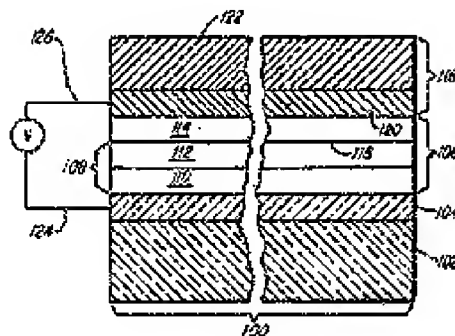
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による有機EL装置の概略図である。個々の層の厚さが非常に薄く、そして種々の要素の厚さの差が非常に大きいために、スケールにあわせて描いたり、都合のよい比例スケールとすることができないので、図面ではやむを得ず概略的に示している。

【符号の説明】

100…EL装置  
102…透過性基板  
104…透過性アノード  
106…有機エレクトロルミネセンス媒体  
108…正孔注入・輸送帯域  
110…正孔注入層  
112…正孔輸送層  
114…電子注入・輸送帯域  
116…接合  
118…カソード  
120…電子注入層  
122…キャップ層  
124…溝体  
126…導体  
V…電源

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>8</sup>

C 09 K 11/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z 6917-4H